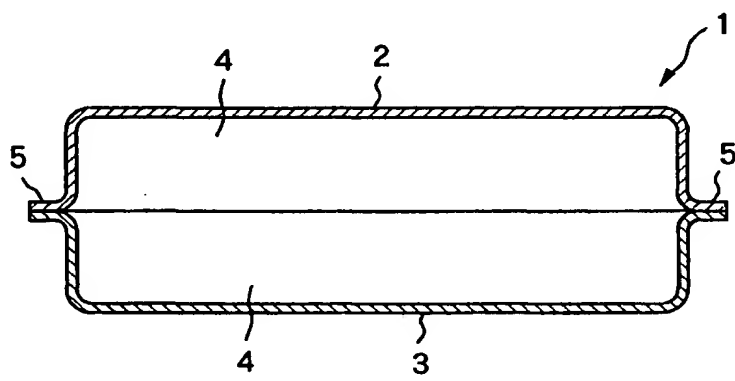


(51) 国際特許分類6 B65D 25/34, C23C 28/00, B32B 15/08	A1	(11) 国際公開番号 WO00/23336 (43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05727 (22) 国際出願日 1999年10月18日(18.10.99) (30) 優先権データ 特願平10/296570 1998年10月19日(19.10.98) JP 特願平11/191477 1999年7月6日(06.07.99) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日新製鋼株式会社(NISSHIN STEEL CO., LTD.)[JP/JP] 〒100-8366 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号 Tokyo, (JP) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 武津博文(TAKETSU, Hirofumi)[JP/JP] 山本雅也(YAMAMOTO, Masaya)[JP/JP] 和泉圭二(IZUMI, Keiji)[JP/JP] 〒592-8332 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社 技術研究所内 Osaka, (JP)		(11) 国際公開番号 WO00/23336 (43) 国際公開日 2000年4月27日(27.04.00) (74) 代理人 弁理士 小倉 亘(OGURA, Wataru) 〒171-0043 東京都豊島区要町三丁目23番7号 大野千川ビル201 Tokyo, (JP) (81) 指定国 DE, US 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: ALUMINUM-PLATED STEEL SHEET FOR FUEL TANK AND PROCESS FOR PRODUCING FUEL TANK FROM THE STEEL SHEET (54)発明の名称 燃料タンク用A1めっき鋼板及びその鋼板を用いた燃料タンクの製造方法 <div style="text-align: center;">  </div> (57) Abstract An aluminum-plated steel sheet for fuel tanks which is obtained by directly forming a resin film comprising an alkali-soluble resin on a surface of an aluminum-plated steel sheet and is excellent in scoring resistance during pressing and resistance to corrosion by the fuel to be stored. The alkali-soluble resin is preferably a urethane or acrylic resin which is soluble in an aqueous alkali solution having a pH of 9.0 or higher, has incorporated in the molecule thereof carboxyl groups wherein 1 to 50 % of the hydrogen atoms may have been replaced with an alkali metal, and has an acid value of 40 to 90. The resin film may contain 1 to 25 wt.% synthetic resin particles and/or 1 to 30 wt.% silica particles. The film preferably has a thickness of 0.2 to 5.0 µm. The aluminum-plated steel sheet having the resin film is shaped into an upper fuel tank member and a lower fuel tank member by pressing and then subjected to an alkali cleaning to dissolve away the resin film. The upper and lower tank members are then bonded to each other and the external surface thereof is coated to produce a fuel tank.		

(57)要約

樹脂皮膜をアルカリ可溶型樹脂からなる樹脂皮膜をA1系めっき鋼板の表面に直接形成し、プレス加工時の耐カジリ性および貯蔵燃料に対する耐食性に優れた燃料タンク用A1系めっき鋼板を得る。アルカリ可溶型樹脂としては、pH9.0以上のアルカリ水溶液に可溶で、カルボキシル基又は水素原子がアルカリ金属で1~50%置換されカルボキシル基が分子中に導入され、酸価が40~90のウレタン樹脂又はアクリル樹脂が好ましい。合成樹脂粉末を1~25質量%の合成樹脂粉末及び／又は1~30質量%のシリカ粉末を樹脂皮膜に配合でき、0.2~5.0μmの膜厚が好ましい。樹脂皮膜が形成されたA1系めっき鋼板をプレス加工により燃料タンク部材のアップータンクとロアータンクに成形した後、アルカリ洗浄で樹脂皮膜を溶解除去した後、アップータンクとロアータンクとを接合し、外面を塗装することにより燃料タンクが製造される。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦
AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストラリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB パルバドス
BF ベルギー
BG ブルガリア・ファン
BH ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴ
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CR コスタ・リカ
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク

DM ドミニカ
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GD グレナダ
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサウ
GR ギリシャ
HR クロアチア
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IN インド
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギスタン
KP 北朝鮮
KR 韓国

KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリ・ランカ
LR リベリア
LS レント
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MA モロッコ
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア
共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア

RU ロシア
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シェラ・レオネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴ
TJ タジキスタン
TM タンザニア
TN トンクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダード・トバゴ
UG ウガンダ
UA ウクライナ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴイエトナム
YU ユーゴスラビア
ZA 南アフリカ共和国
ZW ジンバブエ

明細書

燃料タンク用 A 1 系めっき鋼板及びその鋼板を用いた燃料タンクの製造方法

5 技術分野

発明は、燃料タンク部材にプレス加工する際の耐カジリ性及び貯蔵燃料に対する耐食性に優れた燃料タンク用 A 1 系めっき鋼板及びその鋼板を用いて燃料タンクを製造する方法に関する。

10 背景技術

自動車等の燃料タンク 1 は、次の方法で通常製造されている。図 2 に示すようなタンクの上半分部材であるアッパータンク 2 及び下半分部材であるロアータンク 3 とを別々に鋼板のプレス加工により製造した後、各部材をアルカリ水溶液で洗淨する。次いで、各部材をタンク状に合わせ、シーム溶接、スポット溶接等の抵抗溶接で接合し、最後に外面全体を防食塗装する。

アッパータンク 2 及びロアータンク 3 は、口径、形状がほぼ同じシンク部 4 の全周にフランジ部 5 を設けられたものであり、フランジ部 5 を重ね合わせて溶接することにより一体化される。この製造方法から、燃料タンク材にはプレス加工性、抵抗溶接性、塗装後耐食性に優れていることが要求される。また、自動車に搭載された段階では、燃料によりタンク内面が腐食されると、腐食生成物により燃料循環システムのフィルターに目詰まりが生じ、著しい場合には穴あきが発生することがある。そのため、耐食性に優れた材質が必要となる。

このような特性を備えた燃料タンク材としては、溶融 Pb-Sn 合金めっき鋼板（特公昭 57-6133 号公報）や亜鉛めっき鋼板（特公昭 53-19981 号公報）があり、従来から燃料タンクの製造に広く使用されている。

しかし、溶融 Pb-Sn 合金めっき鋼板は、ガソリン単味の燃料に対しては優れた耐食性を発揮するものの、メタノール、エタノール等のアルコール系燃料やアルコール系燃料とガソリンの混合燃料を収容する場合にはアルコールによる腐

食が問題となる。他方、溶融亜鉛めっき鋼板で作られた燃料タンクは、燃料に粗悪ガソリンを使用し、或いは長期間にわたって高温多湿環境に放置されると、ガソリンの酸化劣化で生じる蟻酸や酢酸の強い腐食作用により白錆が発生する。

そこで、このような問題のない燃料タンク材として、A1又はA1-Si系合金めっきを施したA1系めっき鋼板（特公平4-68399号公報）や、A1系めっき鋼板の表面に金属粉末を添加した有機樹脂塗膜を形成した防錆塗装鋼板が提案されている（特開平6-306637号公報、同9-53166号公報）。A1系めっき鋼板は、めっき層表面に生じた酸化皮膜の優れた耐食性を活用して有機酸に対する耐食性を高めている。防錆塗装鋼板では、有機樹脂塗膜によりガソリンに対する耐食性を高め、且つ金属粉末の添加により通電性を有機樹脂塗膜に塗膜に付与し、アッパータンク2とロアータンク3との抵抗溶接を容易にしている。

しかし、A1系めっき鋼板は、プレス加工時にめっき層の耐カジリ性が不十分のため、プレス加工によりアッパータンク2やロアータンク3を製造する際、鋼素地が部分的に露出しやすい。露出部分は、有機酸を含有する劣化ガソリンに曝される雰囲気では、内面腐食の起点となる。外面に施された塗膜も、塗膜下腐食の進行に伴って、塗装による防錆効果が十分に発揮されない場合がある。防錆塗装鋼板でも、潤滑性が劣るため、プレス加工でタンク部材を製造する場合に材料破断が生じやすい。

このような問題を解消するため、防錆塗装鋼板の場合は、表面に潤滑性、耐食性、加工性に優れた有機樹脂の潤滑皮膜を形成して、プレス加工時の滑り込み性を付与する方法が提案されている（特開平6-306637号公報、同9-53166号公報）。しかし、潤滑皮膜を形成した防錆塗装鋼板を通常の工程で燃料タンクに加工すると、有機樹脂塗膜や潤滑皮膜が抵抗溶接時に熱分解を起こし、不快な臭気や煙を多量に発生させ、作業環境を悪化させる。

アルカリ可溶型の潤滑皮膜を形成することにより、アッパータンク2

とロアータンク 3 との溶接に先立って溶解除去することも提案されているが、有機樹脂塗膜が残存するため不快な臭気や煙の発生をなくすことは困難である。そのため、アッパータンク 2 及びロアータンク 3 は、接合に先立って溶接個所のフランジ部 5 から有機樹脂塗膜を除去する必要がある。有機樹脂塗膜は剥離剤塗布等の化学的方法や研磨等の機械的方法で除去されるが、何れも時間と労力を要する。

潤滑皮膜の形成に代えて、有機樹脂皮膜中にポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂等の合成樹脂粉末を添加して潤滑性を向上させることも考えられる。しかし、合成樹脂粉末の添加は、タンク外面に施す防食塗装の密着性及び耐久性を低下させ、使用中に塗膜剥離を起こす原因ともなる。

発明の開示

本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、アルカリ溶液に可溶性を呈する樹脂皮膜を A 1 系めっき鋼板の表面に直接形成することにより、燃料タンクの要求特性を満足する A 1 系めっき鋼板及び耐食性、耐久性に優れた燃料タンクを得ることを目的とする。

本発明の燃料タンク用 A 1 系めっき鋼板は、その目的を達成するため、アルカリ可溶型の樹脂皮膜を A 1 系めっき鋼板の表面に直接形成している。アルカリ可溶型の樹脂皮膜が形成された A 1 系めっき鋼板をプレス加工し、燃料タンク部材のアッパータンク及びロアータンクを成形した後、共にアルカリ液洗浄して樹脂皮膜を溶解除去し、アッパータンクとロアータンクとを接合し、外面を塗装することにより燃料タンクが製造される。

A 1 系めっき鋼板の表面に塗布されるアルカリ可溶型の樹脂としては、p H 9 . 0 以上のアルカリ水溶液に可溶で、分子中にカルボキシル基を有し、4 0 ~ 9 0 の酸価をもつ樹脂が好ましい。なかでも、カルボキシル基の水素原子の 1 ~ 5 0 % をアルカリ金属で置換すると、p H 9 . 0 のアルカリ水溶液で 1 分以内に溶解除去できる。このような樹脂として、密

着性、加工性に優れたウレタン樹脂又はアクリル樹脂を使用すると、プレス加工の際の樹脂皮膜剥離を防止できる。更に、合成樹脂粉末 1～25 質量%及び／又はシリカ粉末 1～30 質量%の配合により樹脂皮膜の潤滑性を向上させることもできる。樹脂皮膜は、膜厚 0.2～5.0 μm で形成することが好ましい。

図面の簡単な説明

図 1 は、溶融 Al-9% Si 合金めっき鋼板（めっき付着量片面 30 g/m^2 、板厚 0.8 mm）の表面に酸価が 70 のカルボキシル基含有ウレタン樹脂エマルジョンをバーコーターで塗布し、オープンで乾燥しすることにより形成した膜厚 1.0 μm の樹脂皮膜の溶解時間がアルカリ水溶液の pH と液温により変化することを示したグラフである。

図 2 は、燃料タンクの断面図である。

15 発明を実施するための最良の形態

燃料タンク用の樹脂被覆 Al 系めっき鋼板では、潤滑性、耐食性、加工性に優れ、燃料タンクに加工した後も樹脂皮膜が耐食性や防食塗装との密着性を維持する樹脂皮膜が従来から使用されている。本発明者等は、従来の樹脂皮膜に対する発想を変え、プレス加工まで保護皮膜として働き、容易に除去可能な樹脂皮膜の使用を検討した。樹脂皮膜の除去後では、抵抗溶接の際に保護皮膜が存在しないので、熱分解による不快な臭気や煙を発生させない。防食塗装との密着性に悪影響を与える合成樹脂粉末が保護皮膜に添加されていても、保護皮膜と共に合成樹脂粉末が除去されるので、燃料タンクの耐久性を低下させることはない。しかし、従来の樹脂皮膜では扱きにより Al 系めっき鋼板に密着してしまうため、プレス加工後に樹脂皮膜を剥離することは極めて困難である。

そこで、本発明者等は、通常、プレス加工と溶接との間でアルカリ洗浄が施される自動車用燃料タンクの製造工程に着目し、アルカリ可溶型樹脂で Al 系めっき鋼板の表面に樹脂皮膜を直接形成する方法を採用した。形成された樹脂皮膜は、

プレス加工後の剥離作業を不要とし、アルカリ洗浄によって溶解除去される。

アルカリ洗浄による樹脂皮膜の溶解性は、図1に示すように、水溶液のpHに大きく影響され、pHに応じて溶解時間が変動する。従来の自動車部材のアルカリ洗浄工程で5分以内に洗浄時間が設定されていることを考慮すると、pH9.0以上の水溶液で5分以内に樹脂皮膜の溶解が完了するように溶解性を調整する必要がある。樹脂皮膜は、樹脂分子中に遊離カルボキシル基を導入して耐水性を弱めることにより、アルカリ溶液で溶解除去できるようになる。遊離カルボキシル基を導入した樹脂の溶解性は、酸価によっても変わる。なお、酸価とは、樹脂1g中に含まれる酸分（酸基）の中和に必要な水酸化カリウムのmg数で表される。樹脂の酸価が40未満ではpH9.0以上の水溶液で樹脂皮膜を5分以内に溶解除去できず、逆に90を超える酸価では造膜性や耐カジリ性が低下する。このため、酸価が40～90になるようにカルボキシル基を導入する。

近年のアルカリ洗浄作業では、作業の安全性の観点から洗浄液の低pH化が図られ、生産性向上のために洗浄時間も短時間化が検討され、pH9.0のアルカリ溶液の使用及び1分以内の洗浄作業の完了を目標に設定している。この設定目標では、樹脂皮膜もpH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解するようにする必要がある。この点、樹脂の酸価が40～90になるように遊離カルボキシル基を導入しただけでは、pH9.0のアルカリ溶液で溶解するのに通常3～5分要する。そこで、やむなく高pHの洗浄液を使用することにより、樹脂皮膜の変更になく洗浄時間を短縮している。具体的には、1.5～2.0分の洗浄時間では洗浄液のpHを10に上昇させ、1分程度の洗浄時間ではpHを11以上にしていた。

そこで、本発明者等は、低pHアルカリ溶液で溶解時間を短くする方法を検討した。その結果、樹脂皮膜の樹脂分子中に導入した遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で一部置換するとき、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できることを見出した。水素原子のアルカリ金属置換比率は、全遊離カルボキシル基の1～50%にする。アルカリ金属置換比率が1%未満であると、未置換の遊離基の場合と比べて樹脂の溶解時間があまり短くならず、pH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できない。逆に50%を超えるアルカリ金

属置換比率では、樹脂の吸湿性が著しく高くなり、A1系めっき鋼板に塗装してコイルで保管した場合、樹脂皮膜にブロッキングが生じやすくなる。

一部の遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で置換する樹脂としては、酸価が40～90になるように遊離カルボキシル基を導入したものを使用する。

- 5 40未満の酸価では水素原子をアルカリ金属で置換してもpH9.0のアルカリ溶液で1分以内に溶解除去できず、逆に90を超える酸価では耐カジリ性が低下する。

- アルカリ可溶型樹脂としては、プレス加工の際の剥離を防止するため、密着性及び加工性に優れたウレタン樹脂又はアクリル樹脂を使用し、酸価が40～90
10 になるように分子中に遊離カルボキシル基を導入し、更には遊離カルボキシル基の水素原子をアルカリ金属で一部置換することが好ましい。アクリル樹脂では、カルボキシル基を有する合成原料が使用できるので、遊離カルボキシル基の導入は容易である。カルボキシル基を有しない合成原料を使用するウレタン樹脂等では、カルボキシル基含有親水性化合物をジイソシアネートと反応させることにより
15 カルボキシル基が導入される。

- ウレタン樹脂やアクリル樹脂の合成方法は、特に制約されるものではなく、本発明の効果を損なわない限り公知慣用の方法が採用できる。樹脂の形態も特に制約されるものではないが、塗装作業の観点から有機溶剤可溶性、水分散性、水溶性の樹脂が好ましく、作業環境の観点からは水分散性、水溶性の樹脂がより好ましい。
20 樹脂には、造膜性改善のためにアルキレングリコール誘導体や脂肪族ジカルボン酸のジアルキルエステル、N-メチル-2-ピロリドン等の造膜助剤を含有させてもよい。

- 樹脂皮膜は、0.2 μ m未満の膜厚では耐カジリ性が不十分であり、5 μ mを超える膜厚ではアルカリ脱脂での樹脂皮膜溶解に時間を要する。そのため、0.2
25 2～5 μ mの範囲に膜厚を調整することが好ましい。

樹脂皮膜形成用の樹脂組成物には、アルカリ可溶型樹脂に対する相溶性のない合成樹脂粉末を、一部が樹脂皮膜より突出するように添加することもできる。合成樹脂粉末の添加により、加工の厳しい部材にも無塗油でプレス加工できる。合

成樹脂粉末の潤滑性に及ぼす影響は、樹脂組成物に対する添加量が1質量%以上で顕著になる。しかし、25質量%を超える過剰の合成樹脂粉末を添加すると、処理液中への安定な分散が困難になり、ゲル化しやすくなる。そこで、樹脂組成物への添加量は1～25質量%、好ましくは3～20質量%の範囲で選定する。

- 5 合成樹脂粉末としては、特に種類に制限が加えられるものではないが、フッ素樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ABS、ポリスチレン等のスチレン系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂等のハロゲン化樹脂がある。これらの樹脂は、1種又は2種以上の混合物として使用してもよい。合成樹脂粉末の形態にも特に制限はなく、所定の粒子径に機械粉碎したもの、
- 10 化学的又は機械的に媒体中に分散懸濁液にしたものでもよい。

- 樹脂組成物にシリカ粉末を添加すると樹脂皮膜の耐熱性が向上し、金型温度が200℃に達する温間プレス加工でも、樹脂皮膜が損傷することなく、耐カジリ性が向上する。耐カジリ性に及ぼすシリカ粉末の影響は、樹脂組成物に対する添加量が1質量%以上で顕著になる。しかし、30質量%を超える過剰量のシリカ
- 15 粉末を添加すると、処理液中の安定性が低下する傾向がみられる。シリカ粉末は、合成樹脂粉末と同時に添加することもできる。

- 樹脂皮膜が形成される基材であるAl系めっき鋼板としては、純Alめっき鋼板、Al合金めっき鋼板の何れも使用できる。Al合金めっき鋼板には、Al—(3～13%)Si合金、Al—Zn合金、Al—Zn—Si合金、Al—Mg
- 20 合金、Al—Mn合金等が挙げられる。Al系めっき鋼板の製造法には熔融めっき法、蒸着めっき法、熔融塩めっき法等があるが、純Alめっき鋼板を熔融めっき法で製造すると、めっき界面に延性の乏しいFe—Al合金層が厚く形成されるため、蒸着めっき法又は熔融塩めっき法で製造した純Alめっき鋼板が好ましい。他方、Al合金めっき鋼板の場合は熔融めっき法で安価に製造できるので、
- 25 熔融めっき法で製造したものをを用いるのが好ましい。

Al系めっき鋼板は、アルカリ洗浄で樹脂皮膜を溶解除去した後の耐食性を高めるため、アルカリ洗浄後の表面にクロメート皮膜を形成しておくことが好ましい。クロメート皮膜の形成には公知の反応型、塗布型、電解型の何れのクロメー

ト処理法も採用可能であり、耐食性や塗膜密着性を高めるため、必要に応じてリン酸、無機ゾルを添加してもよい。Cr 付着量は、金属Cr 換算で5～100mg/m²にすることが好ましい。5mg/m²未満のCr 付着量では耐食性が不十分であり、100mg/m²を超えるCr 付着量では溶接性が急激に低下する。

- 5 樹脂皮膜は、特に形成方法に制約が加えられるものではないが、カルボキシル基含有樹脂液や必要に応じて更に合成樹脂粉末及び／又はシリカ粉末を添加した樹脂液を用い、刷毛、ロールコーター、バーコーター、フローコーター、シャワーリング、スプレー、静電霧化等から経済性及び生産性を考慮して塗装方法を選択し、鋼板に均一皮膜が得られるように塗布した後、常温乾燥、加熱強制乾燥等で乾燥することにより形成される。

- 樹脂皮膜が形成されたAl系めっき鋼板は、従来法と同様に切断して、プレス加工で燃料タンク部材に成形した後、シーム溶接やスポット溶接で接合して、外面を防食塗装する工程で燃料タンクに製造される。このとき、プレス加工と溶接との間で燃料タンク部材をアルカリ洗浄し、樹脂皮膜を除去する。
- 15 は、アッパータンク及びロアータンクの他にも、タンク内部に小型のサブタンクや配管用パイプ等を接合することがあるが、本発明はこのような部材に対しても適用される。

次いで、図面を参照しながら、実施例によって本発明を具体的に説明する。

20 実施例1：

- 2,2-ジメチロールプロピオン酸、ヘキサメチレンジイソシアネート、アジピン酸、1,4-ブチレングリコール、エチレングリコール系ポリエステルポリオールの各成分を種々異なる配合量で反応させることにより、酸価の異なるカルボキシル基含有ウレタン樹脂のエマルジョン処理液を用意した。一部のエマルジ
- 25 ョン処理液には、シリカ粉末及び／又は合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。

Cr 付着量20mg/m²のクロメート処理を施した溶融Al-9%Si合金めっき鋼板（めっき付着量片面30g/m²、板厚0.8mm）の表面にバーコー

ターで各処理液を直接塗布し、オーブンで乾燥し、厚さの異なる樹脂皮膜を形成した。

A1系めっき鋼板の表面に形成された樹脂皮膜の組成及び膜厚を表1に示す。

5

表1：樹脂皮膜の組成及び膜厚

区分	No	ウレタン樹脂の酸価	シリカ粉末の添加量(質量%)	合成樹脂粉末の添加量(質量%)	膜厚(μm)
実施例	1	40	5	10	1.0
	2	90	10	8	1.2
	3	75	1	12	0.8
	4	80	30	10	1.5
	5	70	15	1	2.0
	6	73	20	25	0.9
	7	80	10	8	0.2
	8	60	10	8	5.0
	9	70	—	10	1.2
	10	70	12	—	1.2
	11	75	—	—	1.0
	12	60	5	10	0.1
	13	70	5	10	7.0
	14	120	10	10	1.2
	15	60	40	10	0.9
	16	60	20	35	0.8
比較例	1	10	10	10	1.0
	2	20	10	10	1.0
	3	樹脂皮膜なし(クロメート皮膜のまま)			

樹脂皮膜が形成されたA1形めっき鋼板から試験片を切り出し、次の各種試験に供した。

(1) 樹脂皮膜の溶解性試験

- 5 pH11, 液温40℃のNaOH溶液に試験片を浸漬し、皮膜が溶解除去するまでの時間を測定した。溶解除去に要した時間が1分未満のものを◎、1～2分を○、2分～5分を△、5分以上を×として、樹脂皮膜の溶解性を判定した。

(2) 耐カジリ性試験

- 10 径90mmの円板試験片を用いて、金型温度20℃及び100℃, ポンチ径40mm, 絞り比2.35, 皺押え力 1.5×10^4 Nで円筒絞り加工試験した。試験片の絞り加工部に残存する皮膜を観察し、皮膜残存率によって耐カジリ性を判定した。皮膜残存率が80%以上を◎, 60～80%を○, 40～60%を△, 40%未満を×と評価した。

(3) 加工性試験

- 15 径94mmの円板試験片を用い、金型温度100℃, ポンチ径40mm, 絞り比2.60, 皺押え力 2.5×10^4 Nで円筒絞り加工試験した。加工試験前の試験片径を L_1 , 加工試験後の試験片平均径を L_2 とすると、 L_2/L_1 の比率が0.80未満を◎、0.80～0.86を○、0.86～0.90を△、0.90以上を×として加工性を判定した。

(4) 内面耐食性試験

- 20 絞り比2.1, ブランク径84mm, 金型温度100℃で試験片を円筒絞り加工した後、pH11, 液温40℃のアルカリ水溶液を5分間スプレーすることにより試験片を洗浄した。洗浄された試験片を試験液A～Cに浸漬し、1週間ごとに試験液を取り替えながら10週間浸漬し続けた後、溶出減量を測定した。溶出減量が 0.3 g/m^2 未満(試験液Cの場合は 0.15 g/m^2 未満)を◎, 0.3
25 ～ 0.5 g/m^2 (試験液Cの場合は $0.15 \sim 0.25 \text{ g/m}^2$)を○, 0.5 g/m^2 以上(試験液Cの場合は 0.25 g/m^2 以上)を×として、内面の耐食性を判定した。

試験液A

ガソリン50%と水（蟻酸350ppm含有）50%の混合液

試験液B

メタノール（蟻酸350ppm含有）85%とガソリン15%の混合液

5 試験液C

ガソリン50%と水（Cl-50ppm含有）50%混合液

（5）塗装後耐食性試験

（4）と同様の円筒絞り加工を施した試験材にスプレー方式で塗膜厚20 μ mの黒色アミノアルキッド樹脂塗料を塗装した。この試験材をJIS Z2371
10 に準拠した塩水噴霧試験1000時間に供し、試験後の錆発生率が0%を◎、10%未満を○、10～50%を△、50%以上を×として、塗装後耐食性を判定した。

調査結果を表2に示す。

表 2 : 各樹脂皮膜を形成した A l めっき系鋼板の特性

区 分	N o	樹脂皮膜 の溶解性	耐カジリ性		加 工 性	内面耐食性			塗装後 耐食性
			金型温度 (℃)			試 験 液			
			20	100		A	B	C	
実 施 例	1	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	2	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	4	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	5	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	6	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	8	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	9	◎	◎	△	◎	○	○	○	○
	10	◎	○	○	△	○	○	○	○
	11	◎	△	△	△	△	△	△	△
	12	◎	○	△	△	○	○	○	○
	13	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	14	◎	○	△	△	△	△	△	○
	15	◎	△	△	△	△	△	△	△
	16	◎	△	△	△	△	△	△	△
比 較 例	1	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	2	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	3	—	×	×	×	×	×	×	×

実施例 2 :

メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、メタクリル酸、アクリル酸を種々の配合量で反応させることにより、酸価の異なるカルボキシル基含有アクリル樹脂のエマルジョン処理液を用意した。一部のエマルジョン処理液には、シリカ粉末及び／又は合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。

Cr 付着量 16 mg/m^2 のクロメート処理を施した溶融 Al-9% Si 合金めっき鋼板（めっき付着量片面 40 g/m^2 、板厚 0.9 mm ）の表面に各処理液をバーコーターで塗布し、オープンで乾燥することにより、厚さの異なる樹脂皮膜を形成した。

形成された樹脂皮膜の組成及び膜厚を表 3 に、実施例 1 と同様に測定した皮膜特性を表 4 に示す。

表3：各樹脂皮膜の組成及び膜厚

区分	No	アクリル樹脂の酸価	シリカ粉末の添加量(質量%)	合成樹脂粉末の添加量(質量%)	膜厚(μm)
実施例	21	40	20	10	0.8
	22	90	15	8	1.2
	23	70	1	15	1.0
	24	70	10	1	1.0
	25	75	30	10	2.0
	26	80	10	25	1.5
	27	60	10	10	0.2
	28	85	20	9	5.0
	29	70	—	10	1.0
	30	75	20	—	1.0
	31	75	—	—	1.0
	32	80	10	10	0.1
	33	80	10	10	8.0
	34	130	10	10	1.0
	35	70	50	10	1.0
	36	78	15	40	1.0
比較例	11	10	10	10	1.2

表4：各樹脂皮膜を形成した A l めっき系鋼板の特性

区分	No	樹脂皮膜 の溶解性	耐カジリ性		加工 性	内面耐食性			塗装後 耐食性
			金型温度（℃）			試験液			
			20	100		A	B	C	
実施例	21	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	22	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	23	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	24	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	25	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	26	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	27	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	28	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	29	◎	◎	△	◎	○	○	○	○
	30	◎	○	○	△	○	○	○	○
	31	◎	△	△	△	△	△	△	△
	32	◎	△	△	△	△	△	△	△
	33	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	34	◎	△	△	△	△	△	△	○
	35	◎	△	△	△	△	△	△	△
	36	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例	11	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△

実施例36は、処理液ゲル化のため均一に塗布できず評価できず。

実施例 3

酸価の異なるカルボキシル基含有ウレタン樹脂のエマルジョン処理液に NaOH 又は KOH を添加した後、シリカ粉末及び／又は合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加し、実施例 1 と同じ条件下で樹脂皮
5 膜を Al 系めっき鋼板の表面に形成した。得られた樹脂皮膜の組成及び膜厚を表 5 に示す。

表5：各樹脂皮膜の組成及び膜厚

No	ウレタン樹脂			シリカ粉末 添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	膜厚 (μm)
	酸価	カルボキシル基置換金属				
		種類	置換比率 (%)			
41	40	Na	40	10	10	0.2
42	52	Na	30	1	8	2.0
43	61	Na	28	20	1	2.5
44	65	K	50	5	20	1.5
45	68	K	30	15	7	1.0
46	68	K	27	10	15	2.5
47	72	K	24	—	—	3.0
48	70	K	28	10	5	0.5
49	70	Na	18	15	3	1.0
50	76	K	20	30	10	2.0
51	76	Na	1	5	7	0.8
52	72	Na	10	—	20	1.2
53	72	Na	10	12	—	2.0
54	80	K	15	8	25	1.5
55	90	K	10	30	10	5.0
56	90	K	3	25	5	4.0
57	90	Na	0.1	15	3	2.5
58	20	K	50	10	5	2.0
59	75	K	70	15	5	1.0
60	50	—	—	10	5	1.0

樹脂皮膜が形成された各 A 1 系めっき鋼板から試験片を切り出し、次の各種試験に供した。

(6) 処理液の安定性試験

5 処理液をガラス容器中に密封して、40℃の雰囲気中に放置し、処理液に増粘やゲル化が認められる日数を計測した。20日間放置しても増粘やゲル化が検出されないものを◎、10日間まで増粘やゲル化が検出されないものを○、10日間以内に増粘やゲル化が生じたものを×として、処理液の安定性を判定した。

(7) 樹脂皮膜の溶解性試験 B

10 pHが異なる液温40℃のNaOH溶液に試験片を浸漬し、樹脂皮膜が溶解するまでの時間を計測した。皮膜溶解に要した時間が0.5分未満を◎、0.5～1分を○、1～3分を△、3分以上を×として、樹脂皮膜の溶解性を判定した。

(8) 耐ブロッキング性試験

15 樹脂皮膜面同士が合わさるように試験片を重ね、温度40℃、湿度90%、加圧力1200N/cm²の条件下に24時間放置した後、試験片が自然に離れたものを◎、樹脂皮膜が剥離することなく試験片を強制的に引き剥がせたものを○、樹脂皮膜の一部が剥離したものを△、樹脂皮膜の全面にブロッキングによる剥離が生じたものを×として、耐ブロッキング性を判定した。

(9) 耐カジリ性試験

実施例1と同じ条件下で耐カジリ性試験し、樹脂皮膜の耐カジリ性を調査した。

20 (10) 内面耐食性試験

pH10、液温40℃のアルカリ性水溶液を1分間スプレーする以外は実施例1と同じ内面耐食性試験により、内面耐食性を調査した。

(11) 塗装後耐食性試験

25 実施例1と同じ条件下で塗装後耐食性試験し、塗装後耐食性を調査した。
調査結果を表6に示す。

表6：各樹脂皮膜を形成したA l めっき系鋼板の特性

No	処理液 安定性	樹脂皮膜溶解性			耐ブロッキ ング性	耐カジリ性		内面耐食性			塗装後 耐食性
		NaOHのpH				金型温度（℃）		試験液			
		9	10	11		20	100	A	B	C	
41	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
42	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
43	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
44	○	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
45	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
46	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
47	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
48	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
49	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
50	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
51	◎	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
52	○	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	○	○	○
53	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
54	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
55	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
56	○	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
57	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
58	◎	×	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
59	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
60	◎	×	×	△	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎

実施例 4

- 実施例 2 で調製した酸価の異なるカルボキシル基含有アクリル樹脂のエマルジョン処理液に NaOH 又は KOH を添加した。一部のエマルジョン処理液については、更にシリカ粉末及び／又は合成樹脂粉末（ポリエチレン樹脂粉末とフッ素樹脂粉末の混合物）を添加した。
- 5

Cr 付着量 15 mg/m^2 のクロメート処理を施した溶融 Al-9%Si 合金めっき鋼板（板厚 0.9 mm, めっき付着量片面 30 g/m^2 ）の表面に各処理液をバーコーターで塗布し、オーブンで乾燥することにより、厚さの異なる樹脂皮膜を Al 形めっき鋼板の表面に形成した。

- 10 形成された樹脂皮膜の組成及び膜厚を表 7 に、実施例 3 と同じ条件下で調査した特性を表 8 に示す。

表7：樹脂皮膜の組成及び膜厚

No	アクリル樹脂			シリカ粉末 添加量 (質量%)	合成樹脂粉末 の添加量 (質量%)	膜厚 (μm)
	酸価	カルボキシル基置換金属				
		種類	置換比率 (%)			
61	40	Na	50	1	10	0.5
62	50	Na	40	10	5	0.2
63	60	K	30	—	—	0.2
64	62	K	33	7	15	2.5
65	68	K	30	15	8	1.0
66	70	K	18	10	10	2.5
67	72	K	24	—	1	0.6
68	70	K	28	15	5	0.5
69	70	Na	26	10	2	1.0
70	74	Na	20	30	10	3.0
71	74	Na	1	8	—	0.8
72	72	Na	10	8	20	2.2
73	68	Na	2	10	5	2.0
74	80	K	13	8	25	5.0
75	90	K	10	30	10	1.5
76	90	K	3	15	35	3.0
77	62	Na	0.1	10	5	2.0
78	20	K	50	10	10	2.0
79	200	—	—	—	—	2.0

表8：各樹脂皮膜を形成した A 1 めっき系鋼板の特性

No	処理安定性	樹脂皮膜溶解性			耐ブロッキング性	耐カジリ性		内面耐食性			塗装後耐食性
		NaOHのpH				金型温度(℃)		試験液			
		9	10	11		20	100	A	B	C	
61	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
62	◎	○	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
63	◎	◎	◎	◎	◎	△	△	△	△	△	△
64	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
65	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
66	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
67	◎	◎	◎	◎	◎	○	△	△	△	△	△
68	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
69	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
70	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
71	◎	○	○	◎	◎	△	△	△	△	△	△
72	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
73	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
74	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
75	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
76	×	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
77	◎	×	×	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
78	◎	×	×	×	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
79	○	×	△	○	×	×	×	×	×	×	△

実施例76は、処理液ゲル化のため均一に塗布できず評価できず。

実施例 5

- 実施例 1～4 で製造した各樹脂皮膜被覆 A 1 系めっき鋼板を打ち抜きながらプレス加工し、アッパートタンク及びロアータンクに成形した。加工によっても、めっき層にカジリが発生しなかった。成形されたアッパートタンク及びロアータンク
- 5 に各種パイプ類接合用の孔を開け、パイプ類をスポット溶接又はプロジェクト溶接したが、樹脂皮膜の付着した状態での溶接が可能であった。

パイプ類を溶接した後のアッパートタンク及びロアータンクに pH 10.5、温度 40℃ のアルカリ液をスプレーし、純水で洗浄した後、FT-IR 分析で表面状態を観察したところ、樹脂皮膜は完全に溶解除去されていた。

- 10 次いで、アッパートタンク及びロアータンクのフランジ部を重ね合わせ、シーム溶接した。溶接中に、不快臭や煙の発生がなかった。溶接後に外面全体を黒色塗装し、内部に劣化ガソリンを入れて 1 カ月間放置した後でも腐食の発生は検出されなかった。

15 産業上の利用可能性

- 以上に説明したように、本発明の燃料タンク用 A 1 系めっき鋼板は、表面に形成した樹脂皮膜のため、燃料タンク部材にプレス加工する際のカジリが防止される。そのため、鋼素地の露出がなく、貯蔵燃料に対する耐食性が向上する。しかも、アルカリ可溶型樹脂で樹脂皮膜を形成して
- 20 いるので、プレス加工後にアルカリ水溶液で溶解除去でき、溶接時の熱による樹脂皮膜の熱分解に起因した不快臭や煙の発生がない。

- 樹脂皮膜の溶解時間は、pH 9.0 以上のアルカリ水溶液で可溶のアルカリ可溶型樹脂を使用するとき短縮できる。更に、酸価が 40～90 になるようにカルボキシル基を分子中に導入したカルボキシル基を使用す
- 25 ると、溶解性、造膜性の良好な樹脂皮膜が形成される。なかでも、導入カルボキシル基の水素原子の 1～50% をアルカリ金属で置換すると、pH 9.0 のアルカリ水溶液でも 1 分以内に溶解除去する樹脂皮膜となる。また、樹脂皮膜の膜厚を 0.2～5.0 μm の範囲に調整すると、耐カジ

り性と溶解時間とが調和した樹脂皮膜となる。

- この樹脂皮膜は、プレス加工までの保護皮膜として働き、抵抗溶接前のアルカリ洗浄により除去される。したがって、耐カジリ性向上のために合成樹脂粉末やシリカ粉末を樹脂皮膜に添加しても、添加粉末がタンク
- 5 クの防食塗装に悪影響を与えるようなことはない。アルカリ洗浄は、燃料タンクの製造ラインでプレス加工工程と接合工程との間に組み込まれているので、従来と同じ燃料タンク製造工程が採用でき、工数増加によるコスト上昇はない。

請求の範囲

1. アルカリ可溶型樹脂からなる樹脂皮膜がA1系めっき鋼板の表面に直接形成されていることを特徴とする燃料タンク用A1系めっき鋼板。
2. pH9.0以上のアルカリ水溶液に対して可溶性を呈するアルカリ可溶型樹脂を使用する請求項1記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
3. 分子中にカルボキシル基を有し、酸価が40～90のアルカリ可溶型樹脂を使用する請求項1記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
4. 水素原子の1～50%をアルカリ金属で置換したカルボキシル基が分子中に導入され、酸価が40～90のアルカリ可溶型樹脂を使用する請求項1記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
5. アルカリ可溶型樹脂がウレタン樹脂又はアクリル樹脂である請求項3又は4記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
6. 1～25質量%の合成樹脂粉末及び／又は1～30質量%のシリカ粉末を樹脂皮膜に配合している請求項1記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
7. 膜厚0.2～5.0 μm の樹脂皮膜が形成されている請求項1記載の燃料タンク用A1系めっき鋼板。
8. アルカリ可溶型樹脂からなる樹脂皮膜が表面に直接形成されたA1系めっき鋼板をプレス加工により燃料タンクのアッパータンク及びロアータンクに成形した後、アッパータンク及びロアータンクをアルカリ液で洗浄して樹脂皮膜を溶解除去し、次いでアッパータンク及びロアータンクを接合し、外面を塗装することを特徴とする燃料タンクの製造方法。

This Page Blank (uspto)

FIG.1

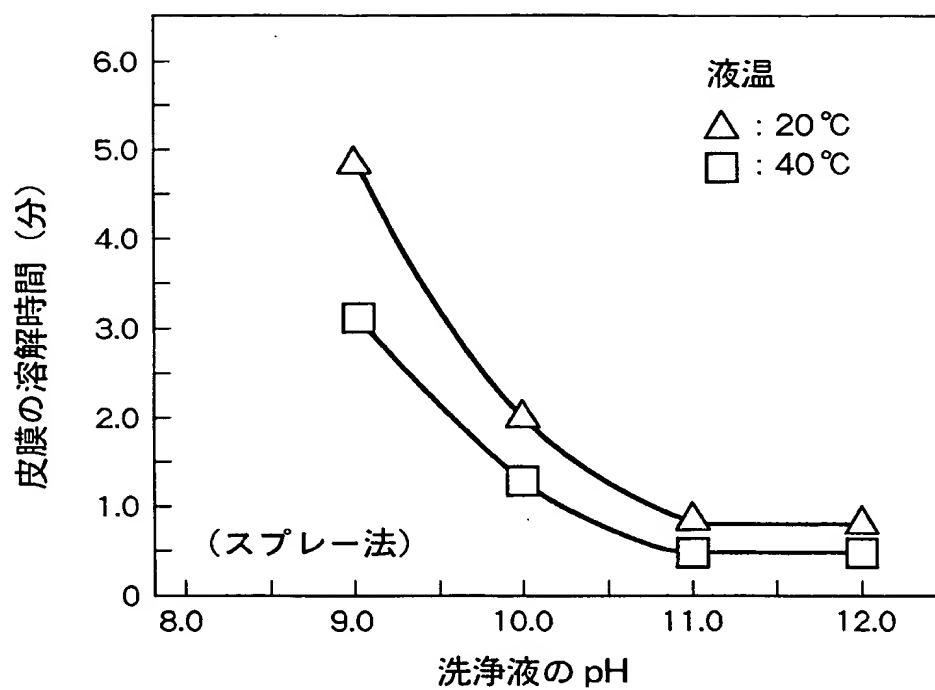
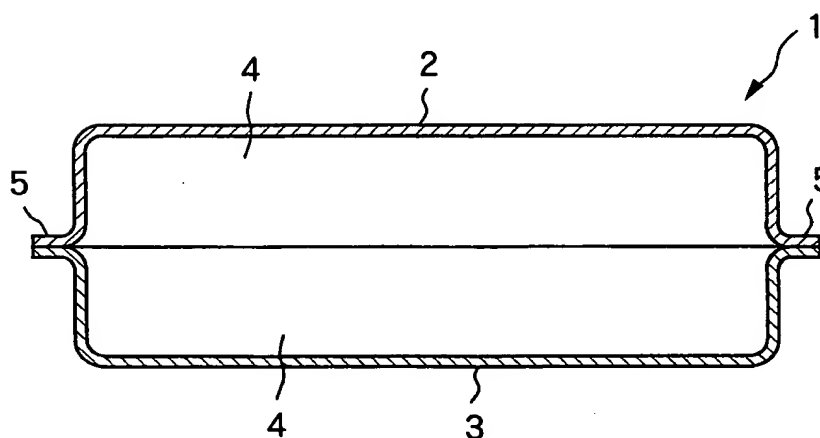


FIG.2



This Page Blank (uspto)